

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-031573

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/26
H05B 33/10

(21)Application number : 06-161185

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 13.07.1994

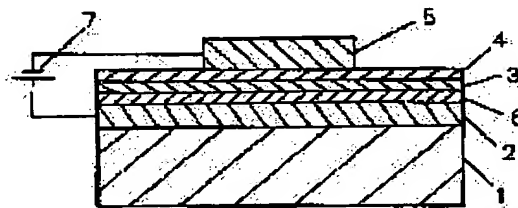
(72)Inventor : IWANAGA HIDEAKI
GYOTOKU AKIRA
HARA SHINTARO

(54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an organic thin film EL element which has improved adhesion strength between a hole injection electrode and an organic thin film layer, carries out uniform electroluminescence, scarcely deteriorates with the lapse of time, and has a long life and provide a manufacturing method for the element.

CONSTITUTION: Regarding an organic thin film EL element in which an organic thin film layer is formed between an electron injection electrode 5 and a hole injection electrode 2; a portion or the whole part of the hole injection electrode 2 is made of a carbon thin film 6. A carbon thin film 6 is formed on the hole injection electrode 2 neighboring the organic thin film layer by sputtering.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3428152

[Date of registration]

16.05.2003

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31573

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/26

33/10

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-161185

(22)出願日

平成6年(1994)7月13日

(71)出願人

000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者

岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者

行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者

原 慎太郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人

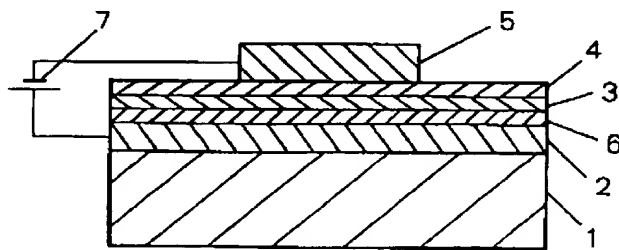
弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機薄膜E L素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 正孔注入電極と有機薄膜層の間の密着性を向上させ、均一発光および経時変化の少ない長寿命化を図れる有機薄膜E L素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 電子注入電極5と正孔注入電極2間に有機薄膜層が形成されている有機薄膜E L素子において、正孔注入電極2の一部あるいは全部をカーボン薄膜6とし、また有機薄膜層に接する正孔注入電極2間上にカーボン薄膜6をスパッタリング法にて形成した。



- 1 ガラス基板
- 2 正孔注入電極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入電極
- 6 カーボン薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子注入電極と正孔注入電極間に有機薄膜層を形成する有機薄膜EL素子において、正孔注入電極の一部あるいは全部がカーボン薄膜よりなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】電子注入電極と正孔注入電極間に有機薄膜層を形成する有機薄膜EL素子において、前記有機薄膜層に接する正孔注入電極間上にカーボン薄膜を形成したことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項3】前記カーボン薄膜の厚みが50～1000オングストロームの範囲にあることを特徴とする請求項1および2記載の有機薄膜EL素子。

【請求項4】正孔注入電極の一部あるいは全部のカーボン薄膜をスパッタリング法にて厚みが50～1000オングストロームの範囲になるように形成することを特徴とする有機薄膜EL素子の製造方法。

【請求項5】前記正孔注入電極の一部あるいは全部のカーボン薄膜を窒素とアルゴンの混合ガスの雰囲気下で反応性スパッタリングすることを特徴とする請求項4記載の有機薄膜EL素子の製造方法。

【請求項6】前記正孔注入電極の一部あるいは全部のカーボン薄膜を水素とアルゴンの混合ガスの雰囲気下で反応性スパッタリングすることを特徴とする請求項4記載の有機薄膜EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示用ディスプレイのバックライトやディスプレイや表示・光通信の光源などに用いられる電氣的発光素子である有機薄膜EL素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】EL（エレクトロルミネッセンス）素子とは、固体、固体蛍光性物質の電界発光または、エレクトロルミネッセンスといわれる現象を利用した発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機EL素子が実用化され液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等に应用されている。しかしながら、無機EL素子は素子を発光させるために高電圧（～200V）が必要であること、カラー化が困難であること等の欠点がある。

【0003】一方、有機系材料を用いたEL素子に関する研究も古くから行われていたが、無機ELデバイスに比べて著しく性能が劣っていたため、本格的な実用化研究には至っていなかった。しかし、1987年にTangらにより提案された、有機物質をホール輸送層および発光層の2層より構成された有機EL素子は、直流で作動し10V以下の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度発光を実現し注目を集め、近年同様の有機薄膜積層型のEL素子の実用化に向けての研究が盛んに行われている（C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913）。

yke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913）。

【0004】上記のような有機EL素子においては、発光材料や層構造を変化させることにより、無機EL素子では難しかった青色発光を含む種々の発光波長を有する物が得られており、各種発光デバイスやフルカラーディスプレイへの応用が期待されているが、有機薄膜EL素子は発光面中に未発光部が多数存在し、均一な面発光素子が得られにくく、又、保存時あるいは連続発光時に未発光部の増加と輝度低下の経時劣化が著しく、現状実用化レベルの素子は得られていない。

【0005】この不均一発光及び経時劣化の要因として、正孔注入電極と有機薄膜層の密着性不足が考えられ、正孔注入電極と有機薄膜層の密着性を向上させるため正孔注入電極を逆スパッタ等で粗し密着性を向上させる試みがなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、初期の均一発光性は改善されるが、保存時及び連続駆動時の未発光部の増加および連続駆動時の輝度の低下は改善されない。この原因として無機物質である正孔注入電極上に有機物質である有機薄膜層を積層すると密着性が悪く、又、熱膨張性の差が大きいため、保存時や連続駆動時に正孔注入電極と有機薄膜層が界面より剥離するためと考えられる。

【0007】そこで本発明は、正孔注入電極と有機薄膜層の間の密着性を向上させ、均一発光および経時変化の少ない長寿命化を図った有機薄膜EL素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、電子注入電極と正孔注入電極間に有機薄膜層を形成する有機薄膜EL素子において、正孔注入電極の一部あるいは全部をカーボン薄膜としたものである。また、カーボン薄膜をスパッタリング法にて形成するものである。

【0009】

【作用】上記構成によれば、正孔注入電極と有機薄膜層の密着性が向上し未発光部のない均一発光素子が得られ、また保存時あるいは連続駆動時においても発光強度の低下や未発光部の増加などの経時劣化が著しく改善される。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は、本発明の第一実施例における有機薄膜EL素子の断面図である。図1において、1はガラス基板、2はその上面に形成された正孔注入電極であり、ITO、SnO:Sb、ZnO:Al等の透明電極よりなる。3はホール輸送層であり、正孔移動度が大きく、成膜性が良く、透明である物が望ましく、例えば、

特開平 4-129191 号、特開平 4-132189 号、特開平 4-255692 号に記載の化合物を用いることができる。4 は発光層であり、可視領域に蛍光を有し成膜性の良い任意の蛍光体を用いることができ、アルミキノリン錯体 (Alq3) や第 41 回応用物理学関係連合講演会講演予講集 No. 3 P1073 記載の Be-ベンゾキノリノール (BeBq3) 等の化合物を用いることができる。5 は電子注入電極であり Al, In, MgAg 等の金属が一般に用いられる。特に仕事関数の小さな Mg, MgAg 合金や特開平 5-121172 号記載の Al-Li 合金や Sr-Mg 合金等が好適である。

【0011】6 はカーボン薄膜であって、正孔注入電極 2 とホール輸送層 3 の間に形成されている。スパッタリングによるカーボントーゲットとしては、等方性グラファイト、異方性グラファイト、ガラス状カーボン等があり、特に限定するものではないが、純度の高い等方性グラファイトが適している。図 1 においては、カーボン薄膜 6 を正孔注入電極 2 上にスパッタリング法にて形成した後、ホール輸送層 3、発光層 4、電子注入電極 5 を真空加熱蒸着法にて連続的に積層して有機薄膜 EL 素子とする。7 は電源電池であって、正孔注入電極 2 と電子注入電極 5 に接続されている。

【0012】図 2 は本発明の第二実施例における有機薄膜 EL 素子の断面図である。このものは、ガラス基板 1 上にカーボン薄膜 6 をスパッタリング法にて形成し、その後、図 1 と同様にホール輸送層 3、発光層 4、電子注入電極 5 を真空加熱蒸着法にて連続的に積層して有機薄膜 EL 素子とする。電源電池 7 は、カーボン薄膜 6 と電子注入電極 5 に接続されている。

【0013】カーボン薄膜 6 をスパッタリング法にて形成する際、カーボン薄膜 6 の電気抵抗値を制御するために、窒素あるいは水素とアルゴンの混合ガス雰囲気下で

反応性スパッタリングする。さらに、スパッタリング法などによる薄膜形成技術では 50 オングストローム以下の膜厚では膜質が島状構造となり均質な膜質とならない。そのため、50 オングストローム以下では電気抵抗が高くなり電流が流れず発光しないし 1000 オングストローム以上になるとカーボン薄膜 6 が黒っぽくなり EL 光がガラス面から透過しなくなる。なお、本発明により製造される有機 EL 素子の構造は上記のような (ホール輸送層 3/発光層 4) の 2 層型素子に限定されるものではなく、(発光層 4/電子輸送層) 型の 2 層構造や (ホール輸送層 3/発光層 4/電子輸送層) 型の 3 層構造等であっても良い。次に本発明の具体例について詳細に説明する。

【0014】(具体例 1) 市販の ITO 付きガラス基板 (日本板硝子製、P110E-H-PX) を王水によりエッチングし ITO のパターンを形成した後、洗剤 (ユーアイ化成 14、ホワイト 7-L) で 1 時間超音波洗浄、続いてイオン交換水で 1 時間超音波洗浄、続いてアセトンで 30 分超音波洗浄、続いてエタノールで 1 時間超音波洗浄、続いて沸騰エタノール中に 5 分間浸漬し、自然乾燥する。洗浄後の基板を DC マグネトロンスパッタ装置 (730H アネルバ製) 内の基板ホルダーにセットし、チャンバー内を 8×10^{-7} Torr 以下の真空度まで減圧した後、東洋ソーダ製カーボントーゲットを用い、窒素/アルゴン混合ガス (窒素 2.5%) 圧 3 mTorr、基板温度 150℃ でカーボンをスパッタしカーボンを成膜した。この時スパッタリング時間にてカーボン膜厚を (表 1) に示すように 50 オングストローム、100 オングストローム、500 オングストローム、1000 オングストロームの 4 種類作成した。

【0015】

【表 1】

	カーボン 膜厚	発光特性 (13V 印加)		連続駆動試験	
		発光輝度	未発光部	半減期	未発光部
具 体 例 1	50 Å	1800 cd/m ²	◎	58 Hr	○
	100 Å	3500 cd/m ²	◎	130 Hr	○
	500 Å	5800 cd/m ²	◎	180 Hr	○
	1000 Å	2600 cd/m ²	◎	120 Hr	○
比較例 1	0 Å	860 cd/m ²	△	2 Hr	××

【0016】これらの基板をチャンバー内より取り出し抵抗加熱真空蒸着装置内の基板ホルダーにセットし、チャンバー内を 1×10^{-6} Torr 以下の真空度まで減圧した後、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) -1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着源とし約 500 オングストローム蒸着し

ホール輸送層 3 を形成する。このときの蒸着速度は 3 オングストローム/s とする。続いて、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウムを蒸着源とし約 500 オングストローム蒸着し、発光層 4 を形成する。この時の蒸着速度は約 2 オングストローム/s とする。続いて Mg および Ag を蒸着源とし、抵抗加熱方式の真空蒸着に

より共蒸着を行い約2500オングストローム成膜し電子注入電極5を形成する。この時MgとAgの蒸着速度の比は10:1とし、また蒸着速度は約5オングストローム/sとする。

【0017】こうして得られた有機EL素子に、ITOを陽極、Mg/Ag合金を陰極として、直流13Vを印加したときの具体的な発光特性を(表1)に示すが、いずれも未発光部のない緑色の均一発光が得られた。又、これらの素子を初期輝度500cd/m²にし連続駆動試験を行ったところ、輝度半減期は大幅に向上し、未発

光部の増加もほとんどなかった。

【0018】(具体例2)カーボン膜厚とスパッタリング時の窒素/アルゴンの混合ガス比以外は具体例1と同様の方法で素子を作成した。このとき、カーボン膜厚は100オングストロームと固定し、窒素/アルゴン混合ガスにおける窒素混合比を(表2)に示すように、0%、2.5%、10%、50%、100%としてカーボン成膜した。

【0019】

【表2】

	混合ガス	発光特性 (15V印加)		連続駆動試験	
	窒素比	発光輝度	未発光部	半減期	未発光部
具体例2	0%	3800 cd/m ²	◎	43 Hr	○
	2.5%	8600 cd/m ²	◎	160 Hr	○
	10%	7800 cd/m ²	◎	180 Hr	○
	50%	6500 cd/m ²	◎	130 Hr	○
	100%	3200 cd/m ²	◎	50 Hr	○
比較例2		2100 cd/m ²	△	2 Hr	××

【0020】こうして得られた有機EL素子にITOを陽極、Mg/Ag合金を陰極として、直流15Vと印加したときの具体的な発光特性、及び初期輝度500cd/m²での連続駆動試験における半減期を(表2)に示す。いずれの素子も未発光部のない緑色の均一発光が得られ、連続駆動時の輝度半減期は大幅に向上し、未発光部の増加もほとんどなかった。

【0021】(比較例1)スパッタリング工程を除いて具体例1と同様な製造方法で作製した有機EL素子にITOを陽極、Mg/Ag合金を陰極として、直流13Vを印加したときの発光特性、連続駆動試験の結果を(表1)に示す。この素子は未発光部が多数存在し、連続駆動における発光輝度の半減期は2時間であり、また未発光部(黒点)も一面に広がっていた。

【0022】(比較例2)カーボンの膜厚以外は具体例1と同様な製造方法で素子を作製した。カーボン膜厚を膜厚30オングストロームとした。このEL素子にITOを陽極、Mg/Ag合金を陰極として、直流25Vを印加しても発光せず、ついには絶縁破壊を起こしてしま

った。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、正孔注入電極と有機薄膜層の間の密着性が向上し、未発光部のない均一発光が得られ、又、素子連続駆動時の発光特性の劣化を抑えることができるすぐれた有機薄膜EL素子を実現できる。

【図面の簡単な説明】

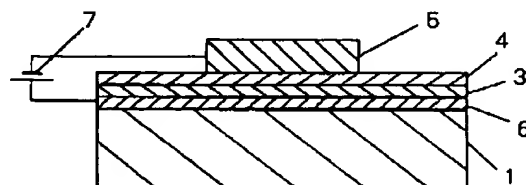
【図1】本発明の第一実施例における有機薄膜EL素子の断面図

【図2】本発明の第二実施例における有機薄膜EL素子の断面図

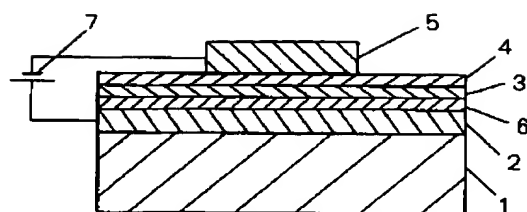
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 正孔注入電極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入電極
- 6 カーボン薄膜

【図2】



【図 1】



- 1 ガラス基板
- 2 正孔注入電極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入電極
- 6 カーボン薄膜